

JP-B-S49(1974)-29303

Title

Polymerization method of tetrafluoroethylene

5

Detailed disclosure of the invention

(col.1 1.21-24)

The present invention relates to an emulsion-  
polymerization method of tetrafluoroethylene, more  
specifically, a polymerization method of  
tetrafluoroethylene for obtaining an aqueous dispersion of  
a polymer particle improved a particle size distribution.

(col.2 1.35-col.3 1.8)

A water-soluble fluorine-based surfactant is  
generally used as a dispersant, for example, a compound  
represented by the general formula:  $X(CF_2)_nCOOH$  [wherein X  
is H, Cl or F, n is an integer of 6 to 12], the general  
formula:  $Cl(CF_2CFCl)_nCF_2COOH$  [wherein n is an integer of 2  
to 6], the general formula:  $F(CF_2)_m-O[CF(X)CF_2O]_nCF(X)COOH$   
[wherein X is F or a lower perfluoroalkyl group, m is an  
integer of 1 to 5, n is an integer of 0 to 10] or a salt  
thereof (Example:  $C_7F_{15}COONH_4$ ,  $H(CF_2CF_2)_{3-4}COONH_4$ ).

Claims

1. A polymerization method of tetrafluoroethylene in  
obtaining an aqueous dispersion of polytetrafluoroethylene  
by polymerizing tetrafluoroethylene in an aqueous medium in  
the presence of a dispersant, a dispersion stabilizer and a  
polymerization initiator,  
which comprises initiating a polymerization by subjecting  
tetrafluoroethylene to be dispersed in the polymerization-  
system-aqueous medium after decomposing the polymerization  
initiator in the polymerization system at least 2% by  
weight and within the range that can substantially initiate  
and continue the polymerization.

C 08 f 3/24

26(3) B 121.1

C 08 f 1/60

26(3) A 273.1

C 08 f 1/11

26(3) A 101.2

26(3) A 14

## 特 許 公 報

昭49-29303

⑬ 公告 昭和49年(1974)8月2日

発明の数 1

(全6頁)

1

## ⑯ テトラフルオロエチレンの重合方法

⑰ 特 願 昭45-112196

⑱ 出 願 昭45(1970)12月15日

㉑ 発 明 者 里川孝臣

大阪市東淀川区小松南通6の19

同 吉村達四郎

高槻市安岡寺町1の28の3

同 下吹越勝見

高槻市辻子1の17の8

㉒ 出 願 人 ダイキン工業株式会社

大阪市北区梅田8新阪急ビル

㉓ 代 理 人 弁理士 青山保 外3名

## 図面の簡単な説明

第1図は本発明方法(実施例1および2)で得られた重合体粒子と比較のために示す方法(比較例1)で得られた重合体粒子の粒度分布を示すグラフである。

## 発明の詳細な説明

本発明はテトラフルオロエチレンの乳化重合方法、更に詳しくは粒度分布の改良された重合体粒子の水性分散液を得るためのテトラフルオロエチレンの重合方法に関する。

テトラフルオロエチレンの乳化重合によつて得られる重合体樹脂粒子の粒度を調整するテトラフルオロエチレンの乳化重合方法として、従来は、脂肪族二塩基性カルボン酸過酸化物を使用し、重合温度を低温から高温へと2段で行う方法、攪拌速度を落して行う方法、分散剤の使用量を少なくし高濃度の分散液が得られる迄重合を続ける方法、分散したパーフルオロカーボン粒子の「たね」を添加する方法などが挙げられるが、これらの方法は、生成重合体の平均分子量の低下、空間一時間収率の低下、再分散しない凝固物の生成量の増加、あるいは再現性が少なくバッチ毎に樹脂粒子の粒度が変化するなどの欠点を有する。これらの方

2

法の欠点を解消したものとして、多価金属陽イオンを添加する方法が特公昭43-16154によつて提供されている。しかしながら、該方法で得られた樹脂を成形加工した場合には、残存する金属不純物のために成形品が着色する傾向があり、更に最終製品の電気的特性を低下させる場合も少なくない。

本発明者らは、以上のような問題点を解消するために種々検討を行つた結果、テトラフルオロエチレンを重合するに当り、重合系内において、あらかじめ重合開始剤を適当割合分解した後、該テトラフルオロエチレンを重合系に加えて重合を行うことによつて、従来法と異り、何ら複雑な操作を行うことなく、高分子量の樹脂の安定なコロイド状分散液が再現性良く得られることを発見した。同時に本発明の方法で得られる水性分散液中のテトラフルオロエチレン重合体粒子の粒度分布は、従来の方法で得られるものとは著しく異つた分布を有し、かかる樹脂粒子分散液は著しく安定性(保存、耐機械的剪断力)に優れ、又加工性が良好であることを見出した。

本願発明の要旨は、テトラフルオロエチレンを水性媒体中、分散剤、分散安定剤および重合開始剤の存在下で重合を行いポリテトラフルオロエチレンの水性分散液を得るに当り、上記重合開始剤を重合系内で予じめ少なくとも2%(重量)分解せしめた後テトラフルオロエチレンを重合系水性媒体間に拡散させ重合を開始せしめることを特徴とするテトラフルオロエチレンの重合方法に存する。

本発明方法においては主としてテトラフルオロエチレンが使用されるが、これを混合して少量のクロロトリフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレンなども使用に供されることが出来る。分散剤としては通常、水溶性弗素系界面活性剤たとえば一般式： $X(CF_2)_nCOOH$ 〔式中、XはH、ClまたはF、nは6~12の整数〕、

3

4

一般式： $C\ell(CF_2CFC\ell)_nCF_2COOH$ 〔式中、 $n$ は2～6の整数〕、一般式： $F(CF_2)_m-O(CF(X)CF_2O)_nCF(X)COOH$ 〔式中、 $X$ はFまたは低級パーフルオロアルキル基、 $m$ は1～5の整数、 $n$ は0～10の整数〕など  
 5 として表わされる化合物およびその塩類が使用される。(例： $C_7F_{15}COONH_4$ 、 $H(CF_2CF_2)_3\sim_4COONH_4$ )。重合開始剤としては、通常、水溶性脂肪属二塩基性カルボン酸過酸化物  
 (例：ジサクシニックアジドパーオキサイド、ジ  
 10 グルトリックアジドパーオキサイド)または該過酸化物と水溶性過硫酸塩(例：過硫酸アンモニウム、過硫酸カリ)の混合物が使用され、同時に還元鉄または鉄、コバルト、ニッケルなどの金属の低原子価化合物などの重合賦活剤が併用されても  
 15 よい。分散安定剤の例としては炭素数12以上の重合条件下で液状を呈する炭化水素(例：固形パラフィン)またはクロロフルオロカーボン(例： $CCl_2F-CClF_2$ 、 $CClF_2-CClF_2$ )  
 20 が挙げられる。また更に珪砂あるいは炭酸アンモニウムなどのpH調整剤などを使用することもできる。

以上の各化合物はいずれも従来のテトラフルオロエチレン重合法において使用されているものであり、容易に入手可能である。

本発明方法は通常の乳化重合方法に従って実施されるが、上記の如き分散剤、分散安定剤および重合開始剤を含む水性重合媒体を重合所定温度に設定して少なくとも重合開始剤の2%(重量)を分解させた後にテトラフルオロエチレンモノマー  
 30 を圧入せしめる。本発明の目的を達成するために、重合開始剤を含む水性重合媒体を所定の温度に維持し重合を開始させる迄の所要時間は、使用する重合開始剤の分解速度によつて左右されるが、一般に高温程短かく、低温程長くなる。

本発明方法に従えば、生成するポリテトラフルオロエチレン粒子の粒度分布は、従来一般的な重合方法によつて行われていた重合系の温度および圧力を所定の値に設定した後脂肪属二塩基性カルボン酸過酸化物を添加、重合を開始させる方法、  
 40 重合を開始させる前に脂肪属二塩基性カルボン酸過酸化物を添加したとしても本発明方法で規定する時間以前にモノマーを圧入して重合を開始させる方法などに比較して、著しく狭くなる。即ち、

本発明方法によつて得られる樹脂粒子は、第1図の実施例1のグラフに示すように50～500  
 m $\mu$ 程度の粒径の巾を持ち、ほぼ正規分布に近い  
 程度の粒度分布を有するのに対して、上記公知方法に従つて得られる樹脂粒子の径は第1図の比較  
 例1のグラフに示すように25～800m $\mu$ 前後  
 とかなり広い分布を有し、且つその分布型も通常  
 2～3のピークを有する複雑なものとなる。また、  
 25～100m $\mu$ 程度の微小粒子の混在数が著し  
 10 く大となる傾向が認められる。

このように粒度分布を改良された本発明方法で得られる樹脂粒子は、上記公知方法に従つて得られる樹脂が上記のように粒度分布の広さ、粒径のバラッキによつて生ずる次のような問題点を解消  
 することができる利点を有する。即ち、一般にポリテトラフルオロエチレン分散液は60%(重量)  
 の濃度の分散液として使用されるが、通常、重合により得られる分散液中の樹脂粒子含量は30～  
 40%(重量)であるため60%(重量)の固形  
 20 分含量になる迄沈降濃縮を行なう必要があり、この場合あまり微細な粒子が存在すると沈降速度を著しく低下させて、生産性を阻害したり未沈降樹脂粒子がロスとなる。微細粒子含有率の高い濃縮分散液は粘度が高いために諸基材の含浸加工など  
 25 における取扱いが困難となり、また分散液の機械的安定性が低下する。更に含浸、塗布した薄膜はクラックができやすく製品の性質が低下する。また600～800m $\mu$ 程度の巨大粒子を含有すると分散液の保存(沈降)安定性や機械的安定性が  
 30 阻害される。

次に実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。

#### 実施例 1～7

水3000部容量のステンレス鋼製オートクレーブ(攪拌式)に脱イオン水1500部(重量・以下同じ)、固形パラフィン(融点52～54℃)  
 75部および弗素系分散剤を仕込み、反応器空間の酸素の除去を充分に行つた後昇温し、重合所定温度に達した後脂肪属二塩基性カルボン酸過酸化物を重合系に添加し、攪拌を行つて該二塩基性酸  
 過酸化物の所定割合を分解させる。次いでテトラフルオロエチレンを圧入し、8～10kg/cm<sup>2</sup>に加圧して重合を行つた。

比較例として、従来の方法に従つてテトラフル

5

オロエチレンモノマーを圧入した後脂肪属二塩基性カルボン酸過酸化物を添加する以外は前記と同様にして重合反応を実施した。

これらの一連の実施例の結果および対比のために示す比較例の結果を第1表に示す。また、得られた分散樹脂粒子の粒度分布を添付図面のグラフに示す。なお、粒度分布、平均粒径は生成粒子の電子顕微鏡写真より25 m $\mu$ 毎の範囲内で定方向径を測定して求めた。

次に実施例1と比較例1で得られた樹脂分散液 10

6

を固形分濃度60%に濃縮し、各々の濃厚分散液について、粘度の温度変化と、機械的安定性(一定条件で該分散液を攪拌した場合の固形分の凝固析出量)とを比較した結果、実施例1で得られた分散液の粘度はほぼ55 $\text{cP}$ 迄安定していたのに対し、比較例1で得られた分散液では46 $\text{cP}$ 付近で異常な粘度上昇が認められた。また、機械的安定性試験での凝固析出量は、比較例1の分散液では実施例1の分散液に比較して約3.5倍量多かつた。

第 1 表

実施例 及び比 較例の 番号	弗 素 系 分 散 剂		重 合 温 度 (℃)	二 塩 基 酸 過 酸 化 物			生 成 粒 子		
	種 類	添加量 (部)		※※※ 種 類	添加量 (部)	添加モノ ノマー加 圧造の分 解率(%)	数平均粒径 (mμ)	粒径範囲 (mμ)	粘 度 分 布
実施例 1	$C_7F_{15}COO-NH_4$	3	90	DSP	0.8	5	210	50~ 500	※※※※※ 狭、正規
実施例 2	"	"	"	"	"	2	198	25~ 550	※※※※※ 稍広、ほぼ正規
比較例 1	"	"	"	"	"	0	148	25~ 860	※※※※※ 広、2分布
※ 実施例 3	"	"	"	"	"	2	207	50~ 550	※※※※※ 狭、正規
実施例 4	$H(CF_2CF_2)_3 \sim 4COONH_4$	5	75	"	1.0	5.5	225	50~ 550	※※※※※ 狭、正規

実施例 5	$H(CF_2CF_2)_3 \sim 4 COONH_4$	5	7 5	DSP	1.0	2	234	50~ 550	狭、ほぼ正規
比較例 2	"	"	"	"	"	0	170	25~ 850	広、2分布
実施例 6	"	"	"	"	0.4	2	220	25~ 500	狭、正規
実施例 7	$C_7F_{15}COO-NH_4$	3	9 5	DGP	1.0	4	203	50~ 203	狭、正規

11

12

- ※) 還元鉄粉 0.003部添加
- ※※) APS (過硫酸アンモニウム) 0.02部添加
- ※※※) DSP: ジサクシニックアシドパーオキサイド  
DGP: ジグルタリクアシドパーオキサイド
- ※※※※) 正規分布とは第1図の実施例1の曲線によつて示される粒度分布である。
- ※※※※※) やや広、ほぼ正規分布とは第1図の実施例2の曲線によつて示される粒度分布である。
- ※※※※※※) 広、2分布とは第1図の比較例1

1の曲線によつて示される粒度分布であつて、ピークが2箇所にある。

## ⑤特許請求の範囲

- 5 1 テトラフルオロエチレンを水性媒体中、分散剤、分散安定剤および重合開始剤の存在下で重合を行いポリテトラフルオロエチレンの水性分散液を得るに当り、上記重合開始剤を重合系内で少なくとも2重量%以上且つ実質的に重合を開始継続し得る範囲内で分解せしめた後テトラフルオロエチレンを重合系水性媒体間に拡散させ重合を開始せしめることを特徴とするテトラフルオロエチレンの重合方法。

第1図

